

(19)



europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)



63

EP 1 260 603 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
27.11.2002 Patentblatt 2002/48

(51) Int Cl.7: C23C 14/02, C23C 14/06,
C23C 14/35

(21) Anmeldenummer: 02011204.1

(22) Anmeldetag: 21.05.2002

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**

Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 21.05.2001 DE 10124749

(71) Anmelder:

- Münz, Wolf-Dieter
Sheffield S7 1SL (GB)
- Ehiasarian, Arutiun P.
Sheffield, S2 5LZ (GB)

- Hovsepiar, Papken Eh., Dr.
Sheffield, S2 5 LZ (GB)

(72) Erfinder:

- Münz, Wolf-Dieter
Sheffield S7 1SL (GB)
- Ehiasarian, Arutiun P.
Sheffield, S2 5LZ (GB)
- Hovsepiar, Papken Eh., Dr.
Sheffield, S2 5 LZ (GB)

(74) Vertreter: Manitz, Finsterwald & Partner GbR
Postfach 31 02 20
80102 München (DE)

(54) **Kombiniertes Beschichtungs-Verfahren, magnetfeldunterstützte Hochleistungs-Impuls-Kathodenerstäubung und unbalanziertes Magnetron**

(57) Ein PVD-Verfahren zur Beschichtung von Substraten, wobei das Substrat im Dampf einer gepulsten magnetfeldgestützten Kathodenerstäubung vorbehandelt wird, während der Vorbehandlung zur Magnetfeldunterstützung eine Magnetfeldanordnung nach Art der Magnetronkathode benutzt wird mit einer Stärke der

Horizontalkomponente vor dem Target von 100 bis 1500 Gauss, nach der Vorbehandlung eine Weiterbeschichtung mittels Kathodenerstäubung erfolgt und die Leistungsdichte der gepulsten Entladung bei der Vorbehandlung über 1000 W.cm⁻² liegt.

EP 1 260 603 A2

Beschreibung

[0001] Die Kombination von kathodischer Bogenentladung und unbalanciertem Magnetron [1,2] zur Beschichtung von Werkzeugen und Bauteilen, die einem verstärkten Verschleis ausgesetzt sind, haben sich in der industriellen Anwendung als sehr erfolgreich erwiesen [3]. Die im Dampf der kathodischen Bogenentladung erzeugten, mehrfach ionisierten Metallionen werden zur niederenergetischen Ionenimplantation benutzt, typische Beschleunigungs Spannung am Substrat: 1,2 kV, um ideale Bedingungen für ausgezeichnete Schichthaftung zu erzeugen. In speziellen Fällen kann sogar lokalisierter epitaktisches Schichtwachstum erreicht werden [4]. Dabei hat sich der Beschuss der Substratoberfläche mit Cr-Ionen als besonders erfolgreich erwiesen [5], da einerseits ausgezeichnete Haftfestigkeiten erreicht werden und andererseits die als unerwünschtes Nebenprodukt auftretenden Makroteilchen ("Droplets"), sich als klein erweisen im Vergleich zu Makroteilchen die bei der kathodischen Bogenentladung von Materialien mit niedrigerem Schmelzpunkt entstehen z.B. Ti oder TiAl [6].

[0002] Während in vielen Anwendungsbereichen der Werkzeugbeschichtung diese Makroteilchen, die sich während der Beschichtung mit dem unbalanzierten Magnetron zu wesentlich vergrösserten Wachstumsdefekten weiterbilden, eine untergeordnete Rolle spielen, gewinnen sie erhebliche Bedeutung, wenn es um Korrosionsschutz geht [7] oder wenn es sich z.B. um Trockenbearbeitung von gehärteten Formstählen (HRC - 60) geht, wo die Schichtrauigkeit und die Porenfreiheit eine erheblich Rolle spielen.

[0003] Bisher war im Bereich der industriellen PVD Beschichtung die Erzeugung hoher Metallionendichten verfahrensmässig nur mit Hilfe der kathodischen Bogenentladung praktikabel. Andererseits gewinnt die magnetfeldunterstützte Impuls-Kathodenzerstäubung zusehends an Bedeutung. Bei Anwendung von Leistungsdichten grösser 1000 W.cm⁻² gelingt es Metalldämpfe zu erzeugen in denen bis zu 60% der Metallatome ionisiert sind [8]. Dieser Wert ist vergleichbar mit Ionisierungsgraden von Metalldämpfen in der kathodischen Bogenentladung. Fig.1 zeigt ein optisches Emissions-Spektrum eines Plasmas erzeugt in einer derartigen

[0004] Impulsenentladung, mit Cr als Target, mit einer Leistungsdichte von 3000 W.cm⁻², einer Spitzenspannung von 1200 V, einer Pulsdauer von 50 µS und einem Pulsintervall von 20ms. Der entscheidende Vorteil dieser Art von Metallionenerzeugung liegt darin, dass dabei keine Makroteilchen ("Droplets") entstehen und die Ausbildung von Wachstumsdefekten als Folge der Keimbildung durch Makroteilchen verhindert wird.

[0005] Erfindungsgemäss wird nun der Anteil der kathodischen Bogenentladung als Element der ABS Technik ersetzt durch eine magnetfeldgestützte Hochleistungs-Impuls-Kathodenzerstäubungsquelle, Dabei bleiben die Prozesse unverändert, die sich während der

Vorbehandlung am Substrat abspielen. Die negativen Beschleunigungsspannungen notwendig zu Erzielung von Ätz-Effekten und Ionenimplantation bleiben unverändert und liegen typischerweise zwischen 0.5 und 1.5

5 KV. Bei der Präparation von Werkzeugstahl oder Hartmetall mit Cr-Ionen bleibt die Beschleunigungsspannung (negative Biasspannung) unverändert bei -1.2 kV [4]. Die darauffolgende Beschichtung mit dem unbalanzierten Magnetron im ungepulsten Betrieb bleibt ebenso unverändert, da konventionelle Stromversorgungen eine effizientere Energieausbeute und niedrigere Gerätekosten versprechen.

[0006] Es liegen bereits eine Reihe von Veröffentlichungen über gepulste Stromversorgungen zum Betrieb von Kathodenzerstäubungsquelle vor. Eine typische Anordnung ist in [9] beschrieben. Diese Quelle ist jedoch ausschliesslich zur Beschichtung und nicht zur Vorbehandlung von Substraten entwickelt worden.

20 Literatur

[0007]

25 [1] H. Wesemeyer, Patent Anmeldung, Arc/Magnetron. 1989

[2] W.-D. Münz, C. Schöhnjahn, H. Paritong, I.J. Smith, Le Vide, No, 297, Vol.3/4, 2000, p. 205-223

30 [3] W.-D. Münz, I.J. Smith, SVC, 42nd Ann. Tech. Conf. Proc., Chicago, IL, April 17-22, 1999, p. 350-356

35 [4] C. Schöhnjahn, L.A. Donohue, D.B. Lewis, W.-D. Münz, R.D. Twisten, I. Petrov, Journal of Vacuum Science and Technology, Vol.18, Iss.4. 2000, p. 17181723

40 [5] W.-D. Münz, Patent Anmeldung Cr-Ätzen, 1995 (?)

[6] W.-D. Münz, I.J. Smith, D.B. Lewis, S. Creasy, Vacuum, Vol. 48, Iss. 5, 1997, p, 47 481

45 [7] H.W. Wang, M.M. Stark, S.B. Lyon, P. Hovsepian, W.-D. Münz, Surf. Coat. Technol., 126, 2000, p. 279-287

50 [8] A.P. Ehiasarian, K.M. Macak, R. New, W.-D. Münz, U. Helmersson, paper to be presented at the 48th International Symposium, IUVSTA 15th International Vacuum Congress, Oct/Nov 2001, San Francisco, CA, USA

55 [9] V. Kouznetsov, PCT Anmeldung W098/40532. EP 1038045

Patentansprüche

1. PVD-Verfahren zur Beschichtung von Substraten, wobei das Substrat im Dampf einer gepulsten magnetfeldgestützen Kathodenzerstäubung vorbehandelt wird und dass während der Vorbehandlung zur Magnetfeldunterstützung eine Magnetfeldanordnung nach Art der Magnetronkathode benutzt wird mit einer Stärke der Horizontalkomponente vor dem Target von 100 bis 1500 Gauss **und** dass nach der Vorbehandlung eine Weiterbeschichtung mittels Kathodenzerstäubung erfolgt **dadurch gekennzeichnet, dass** die Leistungsdichte der gepulsten Entladung bei der Vorbehandlung über 1000 W.cm⁻² liegt.
2. Verfahren **dadurch gekennzeichnet dass** die Leistungsdichte bevorzugterweise im Bereich von 2000 bis 3000 W.cm⁻² liegt.
3. Verfahren **dadurch gekennzeichnet dass** die Pulsdauer zwischen 10 und 1000 µs liegt und dass der Pulsinterval zwischen 0.2 ms und 1000 s beträgt.
4. Verfahren **dadurch gekennzeichnet dass** die Pulsdauer bevorzugterweise bei 50 µs und der Pulsinterval 20 ms liegt.
5. Verfahren **dadurch gekennzeichnet, dass** die Entladung nach Art der Magnetronentladung über die Kathodenfläche verteilt ist und dabei mindest 50% der Fläche ausfüllt.
6. Verfahren nach Anspruch 5 **dadurch gekennzeichnet, dass** sich die Entladung über 70-90% der Kathodenfläche ausdehnt.
7. Verfahren **dadurch gekennzeichnet, dass** die durchschnittliche gepulste Entladungsstromdichte kleiner 10 A.cm⁻² beträgt.
8. Verfahren **dadurch gekennzeichnet, dass** die lokale maximale gepulste Entladungsstromdichte unter 100 A.cm⁻² beträgt.
9. Verfahren **dadurch gekennzeichnet, dass** die erzeugten Pulse eine Spitzenspannung von 0.5 bis 2.5 kV betragen.
10. Verfahren **dadurch gekennzeichnet, dass** die Vorbehandlung mit magnctfeldunterstützter Kathodenzerstäubung in nichtreaktive Atmosphäre, z.B. Ne, Ar, Kr, oder Xe mit Targets aus Cr, V, Ti, Zr, Mo, W, Nb, Ta erfolgt.
11. Verfahren **dadurch gekennzeichnet, dass** die Vorbehandlung mit Ar in Druckbereich 10⁻⁵ bis 10⁻¹ bar stattfindet.
12. Verfahren **dadurch gekennzeichnet, dass** die Vorbehandlung mit Ar 10⁻³ mbar stattfindet.
13. Verfahren nach Anspruch 1 bis 12 **dadurch gekennzeichnet, dass** die Substrate während der Vorbehandlung im Bereich von 0.5 bis 1.5 kV negativ vorgespannt sind und zwar derart, dass ein Ätz - bzw. Reinigungsprozess und gleichzeitig ein Ionenimplantationsprozess ausgelöst wird (ABS Technik).
14. Verfahren nach Anspruch 13 **dadurch gekennzeichnet, dass** die negative Vorspannung gepulst ist mit Pulsbreiten 2 µs to 20 ms und einem Pulsintervall von ebenfalls 2 µs to 20 ms.
15. Verfahren **dadurch gekennzeichnet, dass** die Beschichtung mit Kathodenzerstäubung aus den Nitriden TiN, ZrN, TiAlN, TiZrN, TiWN, TiNbN, TiTaN, Ti-BN oder aus den Karbonitriden TiCN, ZrCN, Ti-AlCN, TiZrCN, TiVCN, TiNbCN, TiTaCN, TiBCN besteht.
16. Verfahren nach Anspruch 15 **dadurch gekennzeichnet, dass** die Beschichtung 0.1 bis 5 at% der seltenen Erden Sc, Y, La, Ce enthalten.
17. Verfahren **dadurch gekennzeichnet, dass** die Beschichtungen aus feinen (nanoscale) Viellagenschichten bestehen mit einer Periodizität von 1 bis 10 nm aus die Gruppe TiN/TiAlN, TiN/VN, TiN/NbN, TiN/TaN, TiN/ZrN, TiAlN/CrN, TiAlN/ZrN, TiAlN/VN, CrN/NbN, CrN/TaN, CrN/TiN, Cr/C, Ti/C, Zr/C, V/C, Nb/C, Ta/C.
18. Verfahren nach Anspruch 16 **dadurch gekennzeichnet, dass** eine der angeführten Einzelschichten 0.1 bis 5 at% der seltenen Erden Sc, Y, La, Ce enthält.
19. Verfahren nach Anspruch 16 **dadurch gekennzeichnet, dass** beide der angeführten Einzelschichten 0.1 bis 5 at% der seltenen Erden Sc, Y, La oder Ce enthalten,
20. Verfahren **dadurch gekennzeichnet, dass** die bei der Beschichtung angewandte Kathodenzerstäubung nach Art des unbalarizierten Magnetrons erfolgt.
21. Verfahren **dadurch gekennzeichnet, dass** für die Vorbehandlung und Beschichtung identische Kathoden und identische Magnetfeldanordnungen benutzt werden.
22. Verfahren nach Anspruch 21 **dadurch gekenn-**

zeichnet, dass individuelle Anpassungen der Magnetfeldstärke zur Optimierung der Vorbehandlung und Beschichtung durch Einstellung des Abstands der Magnetenanordnung von der Targetoberfläche bewerkstelligt wird,

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

4

BEST AVAILABLE COPY

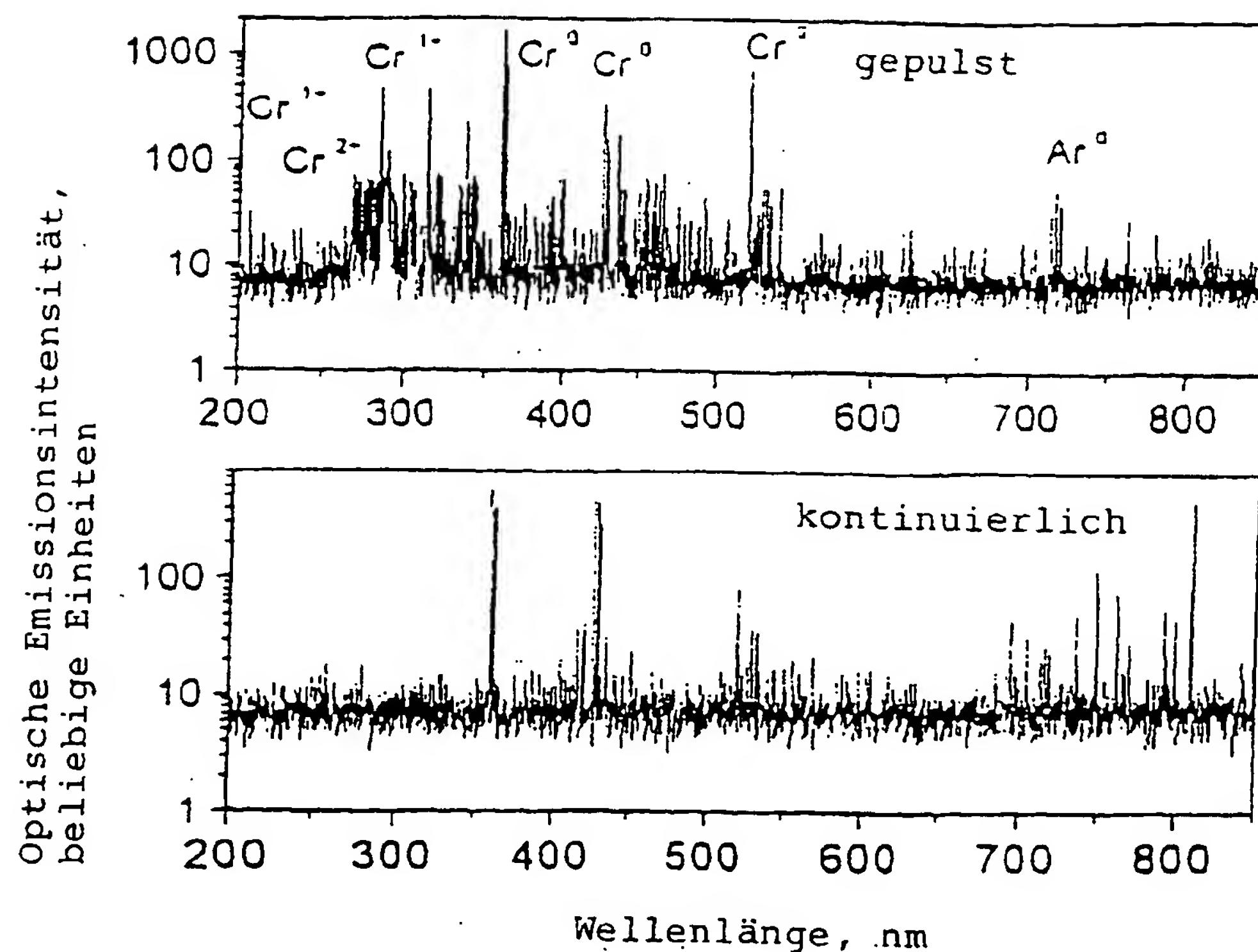


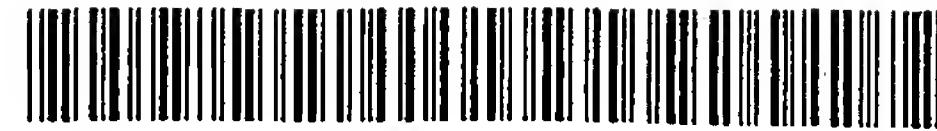
Fig. 1 Vergleich zwischen durch hochleistungs- gepulstes Sputtern und kontinuierliches Sputtern erzeugte optische Emission von Plasmen bei einer mittleren Leistung von 100 W.

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)



EP 1 260 603 A3

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:
02.06.2004 Patentblatt 2004/23

(51) Int Cl. 7: C23C 14/00, C23C 14/35,
C23C 14/02

(43) Veröffentlichungstag A2:
27.11.2002 Patentblatt 2002/48

(21) Anmeldenummer: 02011204.1

(22) Anmeldetag: 21.05.2002

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 21.05.2001 DE 10124749

(71) Anmelder: **Sheffield Hallam University
Sheffield S1 1WB (GB)**

(72) Erfinder:
• Münz, Wolf-Dieter, Prof. Dr.
Sheffield S7 1SL (GB)
• Eriasarian, Arutiun P., Dr.
Sheffield S2 5LZ (GB)
• Hovsepian, Papken Eh., Dr.
Sheffield S2 5LZ (GB)

(74) Vertreter: **Manitz, Finsterwald & Partner GbR
Postfach 31 02 20
80102 München (DE)**

(54) **Kombiniertes Beschichtungs-Verfahren, magnetfeldunterstützte Hochleistungs-Impuls-Kathodenerstäubung und unbalanziertes Magnetron**

(57) Ein PVD-Verfahren zur Beschichtung von Substraten, wobei das Substrat im Dampf einer gepulsten magnetfeldgestützten Kathodenerstäubung vorbehandelt wird, während der Vorbehandlung zur Magnetfeldunterstützung eine Magnetfeldanordnung nach Art der Magnetronkathode benutzt wird mit einer Stärke der

Horizontalkomponente vor dem Target von 100 bis 1500 Gauss, nach der Vorbehandlung eine Weiterbeschichtung mittels Kathodenerstäubung erfolgt und die Leistungsdichte der gepulsten Entladung bei der Vorbehandlung über 1000 W.cm⁻² liegt.

EP 1 260 603 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 02 01 1204

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betritt Anspruch | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7) |
|---|--|---|---|
| Y,D | WO 98 40532 A (KOUZNETSOV VLADIMIR ;CHEMFILT R & D AKTIEBOLAG (SE)) 17. September 1998 (1998-09-17) * Seite 6, Zeile 27-30; Ansprüche 1-6 * — | 1-5, 9-11,13, 15,20 | C23C14/00 C23C14/35 C23C14/02 |
| Y,D | US 6 033 734 A (MUENZ WOLF-DIETER ET AL) 7. März 2000 (2000-03-07) * Spalte 2, Zeile 65; Ansprüche 1,5,6,11,17; Tabelle 2 * — | 1-5, 9-11,13, 15,20 | |
| A | DE 42 06 110 A (HAUZER HOLDING) 2. September 1993 (1993-09-02) — | | |
| RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.Cl.7) | | | |
| C23C | | | |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt | | | |
| Recherchenart DEN HAAG | Abschlußdatum der Recherche 7. April 2004 | Prüfer Lavéant, P | |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE | | T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument | |
| X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur | | | |

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 02 01 1204

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

07-04-2004

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | | Datum der Veröffentlichung | | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|---|-------------------------------|--|---|--|
| WO 9840532 | A | 17-09-1998 | AU CA EP WO US | 6429198 A 2284181 A1 1038045 A1 9840532 A1 6296742 B1 | 29-09-1998 17-09-1998 27-09-2000 17-09-1998 02-10-2001 |
| US 6033734 | A | 07-03-2000 | DE DE EP ES JP | 19547305 A1 59605597 D1 0798399 A1 2150063 T3 9217168 A | 19-06-1997 17-08-2000 01-10-1997 16-11-2000 19-08-1997 |
| DE 4206110 | A | 02-09-1993 | DE AT DE DE EP ES JP | 4206110 A1 195354 T 69329161 D1 69329161 T2 0558061 A1 2148189 T3 6093417 A | 02-09-1993 15-08-2000 14-09-2000 11-01-2001 01-09-1993 16-10-2000 05-04-1994 |

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82